

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-287102

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl. G02B 1/11  
C08J 7/04  
G02B 5/30  
G02F 1/1335

(21)Application number : 06-100582

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1994

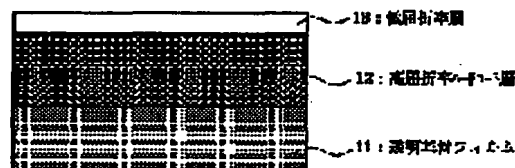
(72)Inventor : NAKAMURA NORINAGA  
TAKEMATSU KIYOTAKA  
YAMASHITA NATSUKO  
SUZUKI HIROKO  
OOTA YURIE  
KATAGIRI HIROOMI  
TSUCHIYA MITSURU  
OKA MOTOHIRO

## (54) REFLECTION PREVENTING FILM, ITS PRODUCTION AND POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an reflection preventing film having both of reflection preventing property and hard performance so that reflection of light on interfaces between inner layers can be reduced and to provide its production method and a polarizing plate and liquid crystal display device using this antireflection film.

**CONSTITUTION:** A low refractive index layer 13 as the surface layer is formed on a transparent substrate film 11 with other layers interposed. At least one of other layers is a high refractive index hard coating layer 12 of 0.5  $\mu$  m thickness essentially comprising a resin. This high refractive index hard coating layer 12 is directly in contact with the low refractive index layer 13. The refractive index of the high refractive index hard coating layer 12 is higher than the refractive index of the layer in contact with the opposite side to the low refractive index layer 13 side. This reflection preventing film is used for a polarizing plate and a liquid crystal display device by laminating.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Concise explanation of documentsJP-A-7-287102

From line 17 in column 14 on page (8), to line 12 in column 15 on page (9)

[0059] Polarizing plate and liquid crystal display device: It is possible to obtain a polarizing plate improved antireflectivity by laminating an anti-reflection film of the present invention to a polarizing element. As the polarizing element, use can be made, for example, of a polyvinyl alcohol film, a polyvinyl formal film, a polyvinyl acetal film, an ethylene/vinylacetate copolymer-series saponified film, or the like, each of which has been dyed by iodine or a dye and stretched. In this lamination treatment, for adhesive enhancement and prevention of static electricity, a triacetylcellulose film is subjected to saponification treatment when the substrate film of the above-described anti-reflection film is, for example, the triacetylcellulose film. This saponification treatment may be performed either before or after the triacetylcellulose film is hard-coated.

[0060] FIG. 14 shows an example of the polarizing plate using an anti-reflection film of the present invention. In the figure, 15 represents the anti-reflection film of

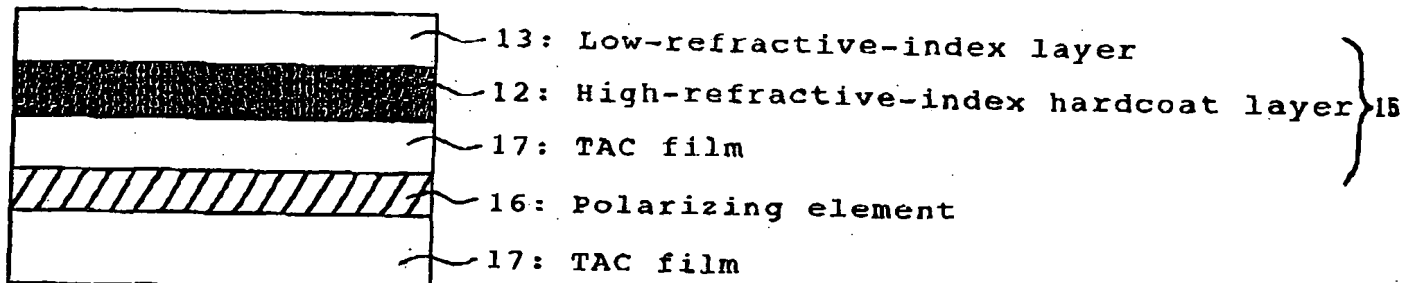
the present invention, which is composed of a TAC film (abbreviation of a triacetylcellulose film) 17 as the transparent substrate film, a high-refractive-index hardcoat layer 12, and a low-refractive-index layer 13, as described above. Said anti-reflection film 15 is laminated on the polarizing element 16, on the other hand, on the other surface of the polarizing element 16, the TAC film 17 is laminated. Between each layer of this polarizing plate, an adhesive layer is provided, if necessary. In particular, between the high-refractive-index hardcoat layer 12 and the TAC film 17 as the transparent substrate film, it is desirable to provide an adhesive layer. The layer structure of the polarizing plate shown in FIG. 14 is able to be simply expressed as the TAC film/polarizing element/anti-reflection film. For another example of the polarizing plate using the anti-reflection film of the present invention, there may be a polarizing plate in which both surfaces of the polarizing element 16 are laminated with the anti-reflection film 15 of the present invention.

[0061] FIG. 15 shows an example of a liquid crystal display device using the anti-reflection film of the present invention. On the liquid crystal display element 18, the polarizing plate shown in FIG. 14, that is, the

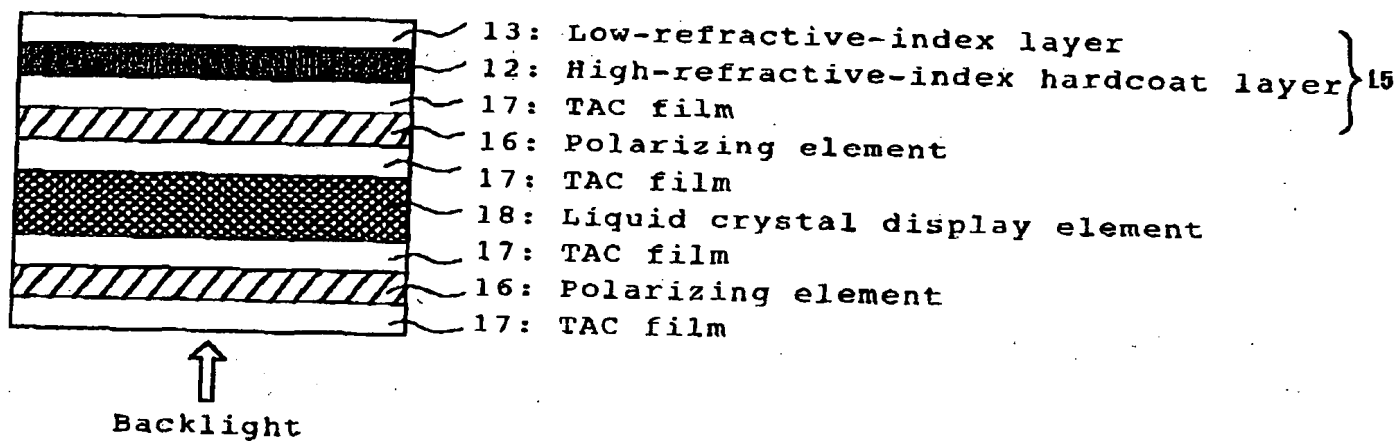
polarizing plate, having the layer structure composed of the TAC film/polarizing element/anti-reflection film, is laminated, and on the other surface of the liquid crystal display element 18, the polarizing plate, having the layer structure composed of the TAC film/polarizing element/TAC film, is laminated. In the liquid crystal display device of FIG. 15, on the side of the TAC film 17 of the bottom film, further a high-refractive-index hardcoat layer 12 may be formed, and on the outside of said high-refractive-index hardcoat layer 12, further a low-refractive-index layer 13 may be formed. In the liquid crystal display device shown in FIG. 15, the backlight is irradiated from the lower side of FIG. 15. Further, in the STN type liquid crystal display device, a retardation film is inserted between the liquid crystal display element and the polarizing plate. Between each layer of this liquid crystal display device, an adhesive layer is provided, if necessary.

On page (13)

[Fig. 14]



[Fig. 15]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-287102

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 1/11

C 0 8 J 7/04

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1335

G 0 2 B 1/ 10

A

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-100582

(22) 出願日 平成6年(1994)4月14日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 中村 典永

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 竹松 清隆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 山下 夏子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦

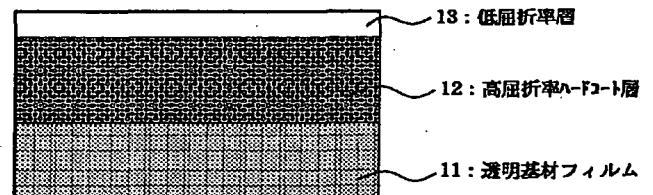
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム、その製造方法、偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【目的】 反射防止性と同時にハード性能を有し、且つ内部の各層間の界面における光の反射を低減することができる反射防止フィルム、その製造方法、その反射防止フィルムを使用した偏光板及び液晶表示装置を提供する。

【構成】 透明基材フィルム11上に、表面層である低屈折率層13が、他の層を介して形成されており、その他の層の少なくとも一層が樹脂を主体とする厚み0.5  $\mu$ m以上の高屈折率ハードコート層12となっている。その高屈折率ハードコート層12は低屈折率層13と直接接している。その高屈折率ハードコート層12の屈折率は、該高屈折率ハードコート層12の低屈折率層13側とは反対側の面に接する層の屈折率よりも高いことを特徴とする。この反射防止フィルムは偏光板、液晶表示装置にラミネートして利用される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に表面層である低屈折率層が、他の層を介して形成されており、

(2) 該他の層の少なくとも一層がバインダー樹脂を主体とするハードコート層であって、該ハードコート層は低屈折率層と直接接しており、

(3) 該ハードコート層の屈折率が、該ハードコート層の前記低屈折率層側とは反対側の面に接する層の屈折率よりも高いことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 前記ハードコート層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 前記ハードコート層は、バインダー樹脂と、該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率1.5以上の高屈折率微粒子とを含むことを特徴とする請求項1又は2記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 前記高屈折率微粒子は、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{CeO}_2$ から選ばれた1種以上の微粒子である請求項3記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 前記バインダー樹脂はその構成分子又は原子として、

(1) 芳香族環、(2) F以外のハロゲン原子、(3) S、N、Pの原子、から選ばれた1種或いは2種以上の分子及び／又は原子を含むことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 前記バインダー樹脂は、熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 前記低屈折率層は、 $\text{SiO}_x$  ( $x$ は $1.50 \leq x \leq 4.00$ )で形成されていることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 前記他の層が、接着剤層、プライマー層又はハードコート層である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の反射防止フィルム。

【請求項9】 (1) 透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、直接又は他の層を介して、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての反射防止フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下側に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率である樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(2) 該塗膜を硬化させて高屈折率ハードコート層とし、

(3) 次いで、該高屈折率ハードコート層上に、該高屈折率ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を設けることを特徴とする反射防止フィルムの製造

方法。

【請求項10】 (1) 表面が平滑な離型フィルム上に、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての反射防止フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下側に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率である樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(2) 一方、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、直接又は他の層を介して、前記工程の塗膜が形成された離型フィルムを、該塗膜を内側にしてラミネートし、

(3) このラミネート物に対して、加熱処理及び／又は電離放射線照射処理を行なって、該塗膜を硬化させ、

(4) 塗膜の硬化したラミネート物から前記離型フィルムを剥離して高屈折率ハードコート層を前記透明基材フィルム側に転写し、

(5) 次いで、該高屈折率ハードコート層上に、該高屈折率ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を設けることを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項11】 (1) 表面が平滑な離型フィルム上に、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての反射防止フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下側に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率である樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、

(2) 該塗膜を硬化させて高屈折率ハードコート層とし、

(3) 一方、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、接着剤層を介して、前記工程の高屈折率ハードコート層が形成された離型フィルムを、該高屈折率ハードコート層を内側にしてラミネートし、

(4) 前記接着剤層を硬化した後、ラミネート物から前記離型フィルムを剥離して該高屈折率ハードコート層を前記透明基材フィルム側に転写し、

(5) 次いで、該高屈折率ハードコート層上に、該高屈折率ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を設けることを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項12】 前記低屈折率層を設ける方法は、気相法により設けるものである請求項9、10又は11記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項13】 前記気相法がプラズマCVD法である請求項12記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項14】 前記低屈折率層は、 $\text{SiO}_x$  ( $x$ は $1.50 \leq x \leq 4.00$ )を用いて形成することを特徴とする請求項9、10、11、12又は13記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項15】 前記低屈折率層を設ける方法は、塗布により設けるものである請求項9、10又は11記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項16】 前記他の層が、接着剤層、プライマー層又はハードコート層である請求項9、10、12、13、14又は15記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の反射防止フィルムが、偏光素子にラミネートされていることを特徴とする偏光板。

【請求項18】 請求項17記載の偏光板が、液晶表示装置の構成要素として用いられていることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ワープロ、コンピュータ、テレビ等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類サングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズなどの光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラス等の表面の反射防止に優れた反射防止フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、パソコン・ワープロ等のディスプレイ、その他種々の商業ディスプレイ等には、ガラスやプラスチック等の透明基板が用いられており、これらの透明基板を通して物体や文字、図形の視覚情報を、或いはミラーでは透明基板を通して反射層からの像を観察する場合に、これらの透明基板の表面が光で反射して内部の視覚情報が見えにくいという問題があった。

【0003】従来、光の反射防止技術には、例えば、次のような技術があった。すなわち、ガラスやプラスチック表面に反射防止塗料を塗布する方法、ガラス等の透明基板の表面に膜厚0.1 $\mu$ m程度のMgF<sub>2</sub>等の極薄膜や金属蒸着膜を設ける方法、プラスチックレンズ等のプラスチック表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工し、その上に蒸着によりSiO<sub>2</sub>やMgF<sub>2</sub>の膜を形成する方法、電離放射線硬化型樹脂の硬化膜上に低屈折率の塗膜を形成する方法があった。

【0004】前記ガラス上に形成された膜厚0.1 $\mu$ m程度のMgF<sub>2</sub>の薄膜をさらに説明する。入射光が薄膜に垂直に入射する場合に、特定の波長を $\lambda$ とし、この波長に対する反射防止膜の屈折率を $n_0$ 、反射防止膜の厚みを $h$ 、および基板の屈折率を $n_g$ とすると、反射防止膜が光の反射を100%防止し、光を100%透過するための条件は、次の式(1)および式(2)の関係を満たすことが必要であることは既に知られている(サイエンスライブラリ 物理学=9「光学」70~72頁、昭和55年、株式会社サイエンス社発行)。

【0005】

【数1】

$$n_0 = \sqrt{n_g} \quad \text{式(1)}$$

【0006】

【数2】

$$n_0 h = \lambda_0 / 4 \quad \text{式(2)}$$

ガラスの屈折率 $n_g$ は約1.5であり、MgF<sub>2</sub>膜の屈折率 $n_0$ は1.38、入射光の波長 $\lambda_0$ は5500Å

(基準)と既に知られているので、これらの値を前記式

(2)に代入すると、反射防止膜の厚み $h$ は約0.1 $\mu$ mが最適であると計算される。

【0007】前記式(1)によれば、光の反射を100%防止するためには、上層塗膜の屈折率がその下層塗膜の屈折率の約平方根の値になるような材料を選択すればよいことが分かり、このような原理を利用して、上層塗膜の屈折率を、その下層塗膜の屈折率よりも若干低い値として光の反射防止を行なうことが従来行なわれていた。

【0008】透明プラスチックフィルム上の最表面に低屈折率層を形成した前記従来の反射防止フィルムは、低屈折率層の厚みが約0.1 $\mu$ m前後と薄いため、形成された反射防止フィルムはハード性能に劣り、傷付きやすいという問題があった。このような問題を解決するために、0.1 $\mu$ m前後と薄い低屈折率層の下面にハードコート層として膜厚0.5 $\mu$ m以上の塗膜を形成することにより、ハード性能を付与することが試みられていた。

【0009】一方、従来、液晶表示装置には、液晶素子に光のシャッターの役目をするフィルム状の偏光素子が設けられているが、この偏光素子自体の保護のために、ガラス、透明プラスチック板又は透明プラスチックフィルム等の透明保護基板が偏光素子に貼合されて偏光板が形成されている。この偏光板においても、偏光素子に貼合される透明保護基板自体も傷が付くことがあるので、前記従来の反射防止フィルムと同様にこのようなハード性能を持たせた透明保護基板が公開されている。このような技術として、例えば、特開平1-105738号公報に記載されるものがある。この公報には、偏光素子に貼合されて偏光板を形成するための光制御用トリアセチルアセテートフィルムが開示されている。このフィルムは、未ケン化のトリアセチルアセテートフィルムの一方向の面に、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂からなる硬化塗膜を設けることによりハード性能に優れたトリアセチルアセテートフィルムとしている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の透明プラスチックフィルム及び透明プラスチック板等の透明保護基板のハード性能を改善するために形成された塗膜は通常数 $\mu$ mと厚いため外部から入射した光がこの塗膜と他の層との界面において反射されるため、反射防止効果を低下させる原因となっていた。

【0011】そこで本発明の目的は、反射防止性と同時にハード性能を付与し、且つ内部の各層間の界面における光の反射を低減することができる反射防止フィルム及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】前記した問題点を解決するために、本発明の反射防止フィルムは、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に表面層である低屈折率層が、他の層を介して形成されており、該他の層の少なくとも一層がバインダー樹脂を主体とするハードコート層であって、該ハードコート層は低屈折率層と直接接しており、該ハードコート層の屈折率が、該ハードコート層の前記低屈折率層側とは反対側の面に接する層の屈折率よりも高いことを特徴とする。

【0013】また本発明の反射防止フィルムの製造方法は、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、直接又は他の層を介して、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての反射防止フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下側に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率である樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、該塗膜を硬化させてハードコート層とし、次いで、該ハードコート層上に、該ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を設けることを特徴とする。

【0014】また本発明の反射防止フィルムの別の製造方法は、表面が平滑な離型フィルム上に、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての反射防止フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の下側に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率である樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、一方、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、直接又は他の層を介して、前記工程の塗膜が形成された離型フィルムを、該塗膜を内側にしてラミネートし、このラミネート物に対して、加熱処理及び／又は電離放射線照射処理を行なうと、該塗膜を硬化させ、塗膜の硬化したラミネート物から前記離型フィルムを剥離して高屈折率ハードコート層を前記透明基材フィルム側に転写し、次いで、該高屈折率ハードコート層上に、該高屈折率ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を設けることを特徴とする。

【0015】また本発明の反射防止フィルムのさらに別の製造方法は、表面が平滑な離型フィルム上に、バインダー樹脂と該バインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子とを含む樹脂組成物であって、且つ該樹脂組成物の屈折率が最終製品としての反射防止フィルムの層構成における該樹脂組成物を使用する層の

下側に直接接する層の屈折率よりも高い屈折率である樹脂組成物を塗工して塗膜を形成し、該塗膜を硬化させて高屈折率ハードコート層とし、一方、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、接着剤層を介して、前記工程の高屈折率ハードコート層が形成された離型フィルムを、該高屈折率ハードコート層を内側にしてラミネートし、前記接着剤層を硬化した後、ラミネート物から前記離型フィルムを剥離して該高屈折率ハードコート層を前記透明基材フィルム側に転写し、次いで、該高屈折率ハードコート層上に、該高屈折率ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を設けることを特徴とする。

【0016】前記反射防止フィルムの各製造方法において、低屈折率層を設ける方法は、気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により無機材料を用いて設けることができ、又は塗布により設けることができる。前記他の層はあってもなくてもよく、他の層を例示すれば、接着剤層、プライマー層又は第2ハードコート層等があげられる。

【0017】本発明の偏光板は、前記反射防止フィルムが偏光素子にラミネートされていることを特徴とする。

【0018】また本発明の液晶表示装置は、前記偏光板が液晶表示装置の構成要素として用いられることを特徴とする。

【0019】透明基材フィルム：透明基材フィルムとしては、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリロニトリルフィルム等が使用できるが、特に、トリアセチルセルロースフィルム、及び一軸延伸ポリエステルが透明性に優れ、光学的に異方性が無い点で好適に用いられる。その厚みは、通常は $8\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

【0020】ハードコート層：ハードコート層に用いることのできるバインダー樹脂には、透明性のあるものであればどのような樹脂（例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂等）でも使用することができる。ハード性能を付与するためには、ハードコート層の厚みは $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $3\mu\text{m}$ 以上とすることにより、硬度を維持することができ、反射防止フィルムにハード性能を付与することができる。

【0021】なお、本発明において、「ハード性能を有する」或いは「ハードコート」とは、JISK5400で示される鉛筆硬度試験で、H以上の硬度を示すものをいう。

【0022】また、ハードコート層の硬度をより向上させるためには、ハードコート層に使用するバインダー樹脂には、反応硬化型樹脂、即ち、熱硬化型樹脂及び／又は電離放射線硬化型樹脂を使用することが好ましい。前記熱硬化型樹脂には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が使用され、これらの樹脂に必要に応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等を加えて使用する。

【0023】前記電離放射線硬化型樹脂には、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的分子量の低いポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよび反応性希釈剤としてエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的少量に含有するものが使用できる。

【0024】特に好適には、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物が用いられる。その理由は、ポリエステルアクリレートは塗膜が非常に硬くてハードコートを得るのに適しているが、ポリエステルアクリレート単独ではその塗膜は衝撃性が低く、脆くなるので、塗膜に耐衝撃性及び柔軟性を与えるためにポリウレタンアクリレートを併用する。ポリエステルアクリレート100重量部に対するポリウレタンアクリレートの配合割合は30重量部以下とする。この値を越えると塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0025】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等

を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0026】電離放射線硬化型樹脂100重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を10重量部以上100重量部以下含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、電離放射線硬化型樹脂にポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物を使用した場合には、使用する溶剤乾燥型樹脂にはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、また相溶性の点において有利である。

【0027】また、透明基材フィルムとして、特にトリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂を用いるときには、電離放射線硬化型樹脂に含ませる溶剤乾燥型樹脂には、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。

【0028】その理由は、上記のセルロース系樹脂に溶媒としてトルエンを使用した場合、透明基材フィルムであるトリアセチルセルロースの非溶解性の溶剤であるトルエンを用いるにもかかわらず、透明基材フィルムにこの溶剤乾燥型樹脂を含む塗料の塗布を行なっても、透明基材フィルムと塗膜樹脂との密着性を良好にすることができ、しかもこのトルエンは、透明基材フィルムであるトリアセチルセルロースを溶解しないので、透明基材フィルムの表面は白化せず、透明性が保たれる利点があるからである。

【0029】ハードコート層の形成には、塗布による方法又は転写による方法が利用できる。前者の塗布による方法には、透明基材フィルムに直接又は他の層を介して、例えばグラビヤリパースコート法等により前記ハードコート層用の樹脂組成物を塗布して形成することができる。また後者の転写による方法には、表面が平滑な離型フィルム上に、前記ハードコート層用の樹脂組成物を例えばグラビヤリパースコート法等により塗工して塗膜を形成し、一方、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、直接又は他の層を介して、前の工程の塗膜が形成された離型フィルムを、その塗膜を内側にしてラミネートし、このラミネート物に対して、加熱処理及び／又は電離放射線照射処理を行なつて、該塗膜を硬化させ、その後、塗膜の硬化したラミネート物から前記離型フィルムを剥離してハードコート層を形成したり、或い

は前記のラミネートを行なう前に離型フィルム上の塗膜に加熱処理及び／又は電離放射線照射処理を行なって、該塗膜を硬化させ、次いで、透明基材フィルムの表裏面の少なくとも一面に、接着剤層を介して、前の工程の硬化塗膜が形成された離型フィルムと、その塗膜を内側にしてラミネートし、その後、ラミネート物から前記離型フィルムを剥離してハードコート層を形成することができる。

【0030】本発明におけるハードコート層は、塗布による塗膜であるので、その膜厚は0.5 $\mu$ m以上であり、気相法（例えば、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレATING、プラズマCVD法等）による膜に比べて厚い。よって、得られた反射防止フィルムにはハード性能が付与される。

【0031】ハードコート層の屈折率を高くするためには、高屈折率を持つバインダー樹脂を使用するか、ハードコート層に用いられるバインダー樹脂の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率微粒子をバインダー樹脂に添加することによって行なうか、あるいは、これらを併用することによって行なう。

【0032】前記高屈折率を持つバインダー樹脂には、①芳香環を含む樹脂、②F以外のハロゲン化元素、例えば、Br、I、Cl等を含む樹脂、③S、N、P等の原子を含む樹脂等が挙げられ、これらの少なくとも一つの条件を満足する樹脂が高屈折率となるため好ましい。

【0033】前記①の樹脂の例には、ポリスチレン等のスチロール樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルカルバゾール、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。前記②の樹脂の例には、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブプロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。前記③の樹脂の例には、ポリビスフェノールSグリシジルエーテル、ポリビニルピリジン等が挙げられる。

【0034】前記高屈折率微粒子には、例えば、ZnO（屈折率1.90）、TiO<sub>2</sub>（屈折率2.3～2.7）、CeO<sub>2</sub>（屈折率1.95）、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.71）、SnO<sub>2</sub>、ITO（屈折率1.95）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.87）、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.95）、ZrO<sub>2</sub>（屈折率2.05）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（屈折率1.63）等が挙げられる。これらの高屈折率微粒子のうち、ZnO、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>等を用いることにより、本発明の反射防止フィルムにUV遮蔽効果がさらに付与されるので好ましい。また、アンチモンがドーパされたSnO<sub>2</sub>或いはITOを用いることにより、電子伝導性が向上し、帯電防止効果によるホコリの付着防止、或いは本発明の反射防止フィルムをCRTに用いた場合の電磁波シールド効果が得られるので好ましい。高屈折率微粒子の粒径は、ハードコート層を透明とするためには400nm以下であることが好ましい。

【0035】ハードコート層にバインダー樹脂として電

離放射線硬化型樹脂が使用される場合には、その硬化方法は通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線または紫外線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeV、好ましくは100～300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高压水銀灯、高压水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0036】低屈折率層：前記したハードコート層上に接して該ハードコート層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層が形成されている。この低屈折率層の屈折率 $n_L$ は、ハードコート層の屈折率 $n_H$ に比べて低い範囲のものであることは勿論であるが、下記の式（3）、

【0037】

【数3】

$$n_L = \sqrt{n_H} \quad \text{式(3)}$$

に近づく程、反射防止効果は向上するので、上記式（3）の条件に近づくことが望ましい。

【0038】低屈折率層の形成に使用される低屈折率材料は上記条件を満足するものであればどのような材料でもよく、無機材料、有機材料が使用できる。

【0039】低屈折率無機材料としては、例えば、LiF（屈折率1.4）、MgF<sub>2</sub>（屈折率1.4）、3NaF・AlF<sub>3</sub>（屈折率1.4）、AlF<sub>3</sub>（屈折率1.4）、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>（氷晶石、屈折率1.33）、SiO<sub>x</sub>（ $x: 1.50 \leq x \leq 4.00$ ）（屈折率1.35～1.48）、NaMgF<sub>3</sub>（屈折率1.36）等の無機材料が使用される。

【0040】低屈折率無機材料で形成される膜は、硬度が高く、特にプラズマCVD法で、SiO<sub>x</sub>（ $x$ は1.50 $\leq x \leq 4.00$ 、望ましくは1.70 $\leq x \leq 2.20$ ）の膜を形成したものは、一般の真空蒸着法による蒸着膜よりも密度が高いため硬度が良好で耐擦傷性の膜となり、且つハードコート層との密着性に優れ、透明基材フィルムの熱ダメージを他の気相法に比べて軽減できるので好ましい。さらにプラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は、通常の真空蒸着膜と比べてガスバリアー性が高い。そのため、防湿性に優れるのでプラズマCVD法によるSiO<sub>x</sub>膜を形成した反射防止フィルムを偏光素子にラミネートして使用する場合に、湿気に弱いとされている偏光素子を防湿する利点がある。

【0041】下記の表1にプラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜の優位性を示す実験データを示す。防湿実験の対象としたフィルムには、トリアセチルセルロースフィルム（TACと表示する）、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚7 $\mu$ mのハードコート樹脂の塗膜

10

20

30

40

50

を形成したもの〔HC (7  $\mu$ m) / TACと表示する〕、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚1  $\mu$ mのフッ化ビニリデンの塗膜を形成したもの〔Kコート：フッ化ビニリデン (1  $\mu$ m) / TACと表示する〕、トリアセチルセルロースフィルム上に膜厚1000 ÅのSiO<sub>x</sub>のプラズマCVD膜を形成したもの〔SiO<sub>x</sub> (1000 Å) / TACと表示する〕\*  
\* (1000 Å) / TACと表示する〕を使用した。こ

これらの各フィルムを湿度90%、温度40℃で、JIS (Z0208)の防湿試験に従ってその1日当りの透湿度を測定した。

【0042】

【表1】

層構成 (最上層が左側)	透湿度 (1日当たり)
TAC	600g/m <sup>2</sup>
HC (7 $\mu$ m) / TAC	300g/m <sup>2</sup>
Kコート：フッ化ビニリデン (1 $\mu$ m) / TAC	20g/m <sup>2</sup>
SiO <sub>x</sub> (1000 Å) / TAC	5g/m <sup>2</sup> 以下

上記表1によれば、SiO<sub>x</sub> (1000 Å) / TACが透湿度が一番少なく、防湿性に優れていることが分かる。なお、フッ化ビニリデン (1  $\mu$ m) / TACは、防湿性はやや良いが、その塗膜が柔らかいこと及び経時的に黄変するため光学材料として用いることは好ましくない。

【0043】さらにその偏光素子や、その他の層中に染料等が使用されている場合には、プラズマCVD膜はそれらの劣化を防止することができる。また、プラズマCVD法は通常の真空蒸着膜と比べて、SiO<sub>x</sub>膜のxの値の変更が比較的容易であり、さらに通常の真空蒸着膜のxがせいぜい2未満であるのに対して、プラズマCVD法による膜は2を超えることが可能である。そのため、プラズマCVD法により形成したSiO<sub>x</sub>膜は、通常の真空蒸着膜よりも低屈折率とすることができ、得られた膜は透明性が高いという利点がある。

【0044】低屈折率有機材料には、フッ素原子の導入されたポリマー等の有機物がその屈折率が1.45以下と低い点から好ましい。溶剤が使用できる樹脂としてその取扱いが容易であることからポリフッ化ビニリデン (屈折率n=1.40) が挙げられる。低屈折率の有機材料としてこのポリフッ化ビニリデンを用いた場合には、低屈折率層の屈折率はほぼ1.40程度となるが、さらに低屈折率層の屈折率を低くするためにはトリフルオロエチルアクリレート (屈折率n=1.32) のような低屈折率アクリレートを10重量部から300重量部、好ましくは100重量部から200重量部添加してもよい。

【0045】なお、このトリフルオロエチルアクリレートは単官能型であり、そのため低屈折率層に膜強度がないので、さらに多官能アクリレート、例えば、電離放射線硬化型樹脂であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (略号：DPHA、4官能型) を添加することが望ましい。このDPHAによる膜強度は添加量が多

いほど高いが、低屈折率層の屈折率を低くする観点からはその添加量は少ない方がよく、1~50重量部、好ましくは5~20重量部添加することが推奨される。

【0046】低屈折率層の形成方法は、高屈折率ハードコート層上に、低屈折率の無機質材料で気相法 (真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等) により皮膜を単層又は多層形成するか、或いは、低屈折率の無機質材料を含有させた低屈折率樹脂組成物又は低屈折率有機材料を塗布により単層又は多層の塗膜を形成して行なうことができる。

【0047】他の層：本発明の反射防止フィルムには、上記に説明した各層の他に、各種機能性を付与するための層をさらに設けることができる。例えば、透明基材フィルムとハードコート層との接着性を向上させる等の理由で、透明基材フィルム上にプライマー層や或いは接着剤層を設けたり、また、ハード性能向上のためにハードコート層を複数層設けてもよい。上記のように透明基材フィルムとハードコート層の間に設けられるその他の層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率との中間の値とすることが好ましい。

【0048】他の層の形成方法は、上記のように透明基材フィルム上に直接又は間接的に塗布して形成してもよく、また透明基材フィルム上にハードコート層を転写により形成する場合には、予め離型フィルム上に形成したハードコート層上に、他の層を塗布して形成し、その後、透明基材フィルムと離型フィルムとを塗布面を内側にしてラミネートし、次いで離型フィルムを剥離することにより、透明基材フィルムに他の層を転写してもよい。

【0049】本発明の反射防止フィルムの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この反射防止フィルムは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して用いることができる。

【0050】界面での反射防止が行なえる作用：図1は、屈折率1.49のトリアセチルセルロースフィルム（略：TAC基材フィルム）1上に屈折率1.46の $\text{SiO}_2$ 蒸着膜3が形成された積層フィルムを示す。図5はこの積層フィルムの分光反射率曲線を示す。

【0051】図2は、屈折率1.49のTAC基材フィルム1上に屈折率1.49のハードコート層（略：HC層）2、及びさらにその上に屈折率1.46の $\text{SiO}_2$ 蒸着膜3が形成された積層フィルムを示す。図6にこの積層フィルムの分光反射率曲線を示す。

【0052】図3は、図2の積層フィルムにおけるHC層の屈折率を高めたものについてであり、屈折率1.49のTAC基材フィルム1上に屈折率1.55のHC層2、及びさらにその上に屈折率1.46の $\text{SiO}_2$ 蒸着膜3が形成された積層フィルムを示す。図7にこの積層フィルムの分光反射率曲線を示す。図7の分光反射率曲線を図6のものと重ね合わせると、目標波長550nm（人間の目に最も感じられると言われている波長）付近では、図7の波の一番高い所と図6の曲線が重なり、図7の他の波長部分では、波が低くなった分だけ反射率は低くなる。

【0053】従って、 $\text{SiO}_2$ 蒸着層とTAC基材フィルムとの中間のHC層の屈折率を、他の各層よりも高くすると界面での反射防止が行なえることが分かる。

【0054】また、図8の分光反射率曲線によれば、波のピッチは、膜厚が薄くなると大きくなることを示している。この場合も、図5と図8に示されている反射率の傾向は同じであることが分かる。なお、図8の分光反射率曲線を持つ積層フィルムの層構成は、基材TAC（屈折率1.49）／HC層（膜厚3 $\mu\text{m}$ 、屈折率1.55）／低屈折率層（膜厚95nm、屈折率1.46）からなる。

【0055】図9は、図3の積層フィルムにおいて、HC層の屈折率をさらに1.65に高めた場合の分光反射率曲線を示す。このようにHC層の屈折率を上げると、波が大きく（深くなり）、その分だけ反射率を下げるができることが分かる。

【0056】図4は、ケン化処理された屈折率1.49のTAC基材フィルム1上に、屈折率1.55のプライマー層4を設け、さらにその上に高屈折率微粒子である $\text{ZnO}$ を分散した樹脂からなる屈折率1.65のHC層2を形成し、さらにその上に屈折率1.46の $\text{SiO}_2$ 蒸着膜3が形成された積層フィルムを示す。ここで、このプライマー層4はHC層2に比べて厚みが薄い層とし、その屈折率は、HC層2とTAC基材フィルム1の各屈折率の中間程度のものでした。図10にこの積層フィルムの分光反射率曲線を示す。図10の分光反射率曲線によれば、その分光反射率は、図9の波の間の値になり、目標波長550nm付近では、波の高さが小さくなって、最表層に $\text{SiO}_2$ よりも低い屈折率の材料を積層

したような効果を生じたことを示している。

【0057】しかしながら、HC層とプライマー層は、ロールコート等のようなコーティング塗膜であるので、HC層－透明基材フィルム間の界面、HC層－プライマー層間の界面、プライマー－透明基材フィルム間の界面は明確ではないと思われ、屈折率差ができにくく、実際には、分光反射率曲線に表れる波は出来にくい。

【0058】図11に、TAC基材フィルム（屈折率1.49）／高屈折率ハードコート層（屈折率1.62）／低屈折率層（屈折率1.46）からなる積層フィルムの分光反射率曲線を示し、比較のため、TAC基材フィルムの場合と、TAC基材フィルム（屈折率1.49）／通常ハードコート層（屈折率1.49）／低屈折率層（屈折率1.46）からなる積層フィルムの分光反射率曲線を併せて示す。図11によれば、短波長側ではほとんど波が無くなっている。

【0059】偏光板及び液晶表示装置：偏光素子に本発明の反射防止フィルムをラミネートすることによって、反射防止性の改善された偏光板とすることができる。この偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマールフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレン－酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等を用いることができる。このラミネート処理にあたって接着性を増すため及び静電防止のために、前記反射防止フィルムの基材フィルムが例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行う。このケン化処理はトリアセチルセルロースフィルムにハードコートを施す前または後のどちらでもよい。

【0060】図14に本発明の反射防止フィルムが使用された偏光板の一例を示す。図中、15は本発明の反射防止フィルムであり、前記で説明したように透明基材フィルムとしてのTACフィルム（トリアセチルセルロースフィルムの略）17、高屈折率ハードコート層12、低屈折率層13から形成されている。該反射防止フィルム15が偏光素子16上にラミネートされており、一方、偏光素子16の他面にはTACフィルム17がラミネートされている。この偏光板の各層間には必要に応じて接着剤層が設けられる。特に、高屈折率ハードコート層12と透明基材フィルムとしてのTACフィルム17との間に、接着剤層を設けることが望ましい。この図14に示した偏光板の層構成は、TACフィルム／偏光素子／反射防止フィルムと簡略に表示することができる。また本発明の反射防止フィルムが使用された偏光板の別の例には、偏光素子16の両面に本発明の反射防止フィルム15がラミネートされたものでもよい。

【0061】図15に本発明の反射防止フィルムが使用された液晶表示装置の一例を示す。液晶表示素子18上に、図14に示した偏光板、即ち、TACフィルム／偏

光子／反射防止フィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされており、また液晶表示素子18の他方の面には、TACフィルム／偏光子／TACフィルムからなる層構成の偏光板がラミネートされている。図15の液晶表示装置において、最下面のTACフィルム17側にさらに高屈折率ハードコート層12が、さらにその高屈折率ハードコート層12の外側に低屈折率層13が形成されている。図15に示した液晶表示装置において、バックライトは図15の下側から照射される。なお、STN型の液晶表示装置には、液晶表示素子と偏光板との間に、位相差板が挿入される。この液晶表示装置の各層間には必要に応じて接着剤層が設けられる。

【0062】

【実施例】

【実施例1】透明基材フィルムとして厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルム(FT-UV-80:商品名、富士写真フィルム製、屈折率1.49)を用意した。一方、ZnO超微粒子(ZS-300:商品名、住友セメント製、屈折率1.9)と電離放射線硬化型樹脂(HN-2:商品名、三菱油化製、屈折率1.54)を重量比で2:1に混合して得られた樹脂組成物を、前記トリアセチルセルロースフィルム上に、7 $\mu$ m/dryとなるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を150KVで3Mrad照射し、塗膜を硬化して高屈折率のハードコート層を形成した。

【0063】前記ハードコート層上に、プラズマCVD法にてSiO<sub>2</sub>(屈折率1.46)を膜厚100nmとなるように成膜して低屈折率層を形成した。

【0064】得られた本実施例1の反射防止フィルムの全光線透過率は94.2%、ヘイズ値1.0であり、反射防止性は優れていた。またその表面鉛筆硬度が3Hであり、ハード性能にも優れていた。

【0065】図12は、本実施例1で得られた反射防止フィルムの層構成を示す断面図である。11は透明基材フィルム、12は高屈折率ハードコート層、13は低屈折率層である。

【0066】【実施例2】厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルム(FT-UV-80:商品名、富士写真フィルム製)を60℃の2N KOH槽中に1分間浸漬し、ケン化処理を行なって、透明基材フィルム(屈折率1.49)とした。一方、塩酢ビ系樹脂(SBPプライマーG:商品名、大日精化製)に硬化剤としてイソシアネートを樹脂に対して10重量部加えてなるプライマー(屈折率1.55)を、前記透明基材フィルム上に膜厚0.7 $\mu$ m/dryになるようにグラビアリバースコートにより塗工し、60℃で1分間乾燥後、40℃で2日間エージングした。得られたフィルム上に前記実施例1と同様の方法で、高屈折率のハードコート層及び低屈折率層を形成した。

【0067】得られた本実施例2の反射防止フィルムの

全光線透過率は94.5%、ヘイズ値1.0であり、反射防止性は優れていた。またその表面鉛筆硬度が3Hであり、ハード性能にも優れていた。

【0068】図13は、本実施例2で得られた反射防止フィルムの層構成を示す断面図である。11は透明基材フィルム、14はプライマー層、12は高屈折率ハードコート層、13は低屈折率層である。

【0069】【実施例3】前記実施例2における反射防止フィルムの製造方法において、低屈折率層としてプラズマCVD法によるSiO<sub>2</sub>膜の形成の代わりに、フッ化マグネシウム超微粒子(屈折率1.4)を重量比で10%含有した電離放射線硬化型樹脂(DT-1:商品名、住友セメント製、屈折率1.42)を100nm/dryの膜厚になるようにグラビアリバースコートにより塗工した後、電子線を150KVで2Mrad照射し塗膜を硬化した。この塗膜の屈折率は1.42であった。

【0070】得られた本実施例3の反射防止フィルムの全光線透過率は94.7%、ヘイズ値1.0であり、反射防止性は優れていた。またその表面鉛筆硬度がHであり、ハード性能にも優れていた。

【0071】【実施例4】前記実施例2における反射防止フィルムの製造方法において、高屈折率のハードコート層及び低屈折率層の形成を次のように変更した。即ち、ケン化されたトリアセチルセルロースフィルム上にプライマー層を形成した後に、そのプライマー層上に、ZnO超微粒子(ZS-300:商品名、住友セメント製、屈折率1.9)と電離放射線硬化型樹脂(EXG40-9:商品名、大日精化製、屈折率1.49)を重量比で2:1に混合した樹脂組成物を、膜厚7 $\mu$ m/dryとなるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を150KVで3Mrad照射し、塗膜を硬化した。このフィルム上に前記実施例1と同様にSiO<sub>2</sub>膜を100nmの膜厚で形成した。

【0072】得られた本実施例4の反射防止フィルムの全光線透過率は93.8%、ヘイズ値1.0であり、反射防止性は優れていた。またその表面鉛筆硬度が3Hであり、ハード性能にも優れていた。

【0073】【実施例5】表面が平滑なPETフィルム(フィルム(T-600:商品名、ダイヤホイル株式会社製、厚さ50 $\mu$ m)上に電子線硬化型樹脂(HN-3:商品名、三菱油化製)とZnO超微粒子(ZS-300:商品名、住友セメント製、屈折率1.9)を2:1に配合した樹脂を7 $\mu$ /dryになるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を加速電圧175KVで4Mrad照射して塗膜を硬化して高屈折率ハードコート層を形成した。得られたPETフィルムの高屈折率ハードコート層上に接着剤(タケラック:商品名、武田薬品工業製)をグラビアリバースコートにより塗工して接着剤層を形成し、次いで、この接着剤層を介してト

リアセチルセルロースフィルム (FT-UV-80: 商品名、富士フィルム製、厚さ80 $\mu$ m) をラミネートし、40℃で3日間エージングした後、PETフィルムを剥離して、高屈折率ハードコート層をトリアセチルセルロースフィルム上に転写させた。このトリアセチルセルロースフィルムの高屈折率ハードコート層上に、さらにSiO<sub>2</sub>をプラズマCVD法により膜厚が100nmとなるように低屈折率のプラズマCVD膜を形成して、反射防止フィルムを得た。

【0074】得られた本実施例5の反射防止フィルムの全光線透過率は94.5%、ヘイズ値0.7であり、反射防止性は優れていた。またその表面鉛筆硬度が3Hであり、ハード性能にも優れていた。

【0075】【比較例1】透明基材フィルムとして厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルム (FT-UV-80: 商品名、富士写真フィルム製、屈折率1.49) 上に、電離放射線硬化型樹脂 (EXG40-9: 商品名、大日精化製、屈折率1.49) を膜厚が7 $\mu$ m/dryになるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を150KVで3Mrad照射することにより塗膜を硬化した。得られたフィルム上に前記実施例1と同様にSiO<sub>2</sub>を膜厚が100nmとなるようにプラズマCVD法にて成膜した。

【0076】得られた比較例1のフィルムの全光線透過率は92.7%、ヘイズ値1.0であり、反射防止性は前記各実施例に比較して低下している。またその表面鉛筆硬度が2Hであった。

【0077】【比較例2】透明基材フィルムとして厚さ80 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルム (FT-UV-80: 商品名、富士写真フィルム製、屈折率1.49) 上に、電離放射線硬化型樹脂 (EXG40-9: 商品名、大日精化製、屈折率1.49) を膜厚が0.3 $\mu$ m/dryになるようにグラビアリバースコートにより塗工し、電子線を150KVで3Mrad照射することにより塗膜を硬化した。得られたフィルム上に前記実施例1と同様にSiO<sub>2</sub>を膜厚が100nmとなるようにプラズマCVD法にて成膜した。得られた比較例2の反射防止フィルムの全光線透過率は92.7%、ヘイズ値1.0であり、反射防止性は前記各実施例に比較して低下している。またその表面鉛筆硬度がBであった。

【0078】

【発明の効果】本発明の反射防止フィルムによれば、ハードコート層上に低屈折率層が形成されており、そのハードコート層の屈折率が、そのハードコート層が接する低屈折率層側とは反対側の面に接する層の屈折率よりも高いので、反射防止性と同時にハード性能を有し、且つそのハードコート層が接している層の界面における光の反射を低減することができる。したがって、本発明の反射防止フィルムをラミネート、貼着等により積層したもの、例えば、偏光板、液晶表示装置は、上記の反射防止

フィルムの効果が付与される。

【0079】本発明の反射防止フィルムにおいて、プラズマCVD法により形成したSiO<sub>2</sub>膜を低屈折率層とした場合には、上記した効果に加えて、防湿性、ガスバリアー性、透明性、耐擦傷性、接着性に優れた反射防止フィルムとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】屈折率1.49のトリアセチルセルロースフィルム上に屈折率1.46のSiO<sub>2</sub>蒸着膜が形成された積層フィルムを示す。

【図2】屈折率1.49のTAC基材フィルム上に屈折率1.49のハードコート層、及びさらにその上に屈折率1.46のSiO<sub>2</sub>蒸着膜が形成された積層フィルムを示す。

【図3】屈折率1.49のトリアセチルセルロースフィルム上に屈折率1.55のハードコート層、及びさらにその上に屈折率1.46のSiO<sub>2</sub>蒸着膜が形成された積層フィルムを示す。

【図4】屈折率1.49のケン化トリアセチルセルロースフィルム上に、屈折率1.55のプライマー層を設け、さらにその上に高屈折率微粒子であるZnOを分散した樹脂からなる屈折率1.65のハードコート層を形成し、さらにその上に屈折率1.46のSiO<sub>2</sub>蒸着膜が形成された積層フィルムを示す。

【図5】図1で示される積層フィルムの分光反射率曲線を示す。

【図6】図2で示される積層フィルムの分光反射率曲線を示す。

【図7】図3で示される積層フィルムの分光反射率曲線を示す。

【図8】波のピッチは、膜厚が薄くなると大きくなることを示す分光反射率曲線を示す。

【図9】図3の積層フィルムにおいて、HC層の屈折率をさらに1.65に高めた場合の分光反射率曲線を示す。

【図10】図4で示される積層フィルムの分光反射率曲線を示す。

【図11】TAC基材フィルム (屈折率1.49) / 高屈折率ハードコート層 (屈折率1.62) / 低屈折率層 (屈折率1.46) からなる積層フィルムと他の積層フィルムとの分光反射率曲線の比較を示す。

【図12】実施例1で得られた反射防止フィルムの層構成を示す断面図である。

【図13】実施例2で得られた反射防止フィルムの層構成を示す断面図である。

【図14】本発明の反射防止フィルムがラミネートされた偏光板の層構成を示す。

【図15】本発明の反射防止フィルムがラミネートされた偏光板を使用した液晶表示装置の層構成を示す。

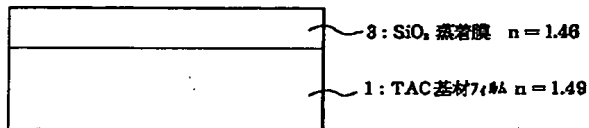
【符号の説明】

- 1 1 透明基材フィルム  
 1 2 高屈折率ハードコート層  
 1 3 低屈折率層  
 1 4 プライマー層

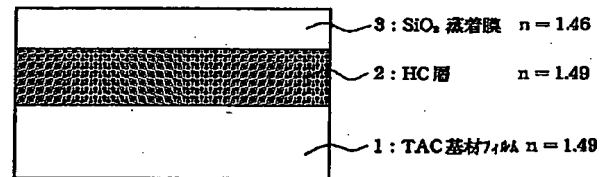
- \* 1 6 偏光素子  
 1 7 TACフィルム  
 1 8 液晶表示装置

\*

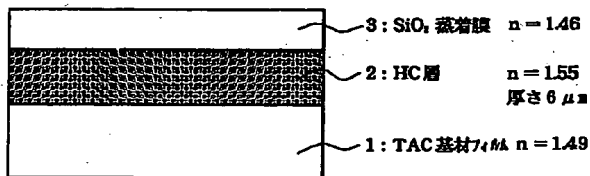
【図 1】



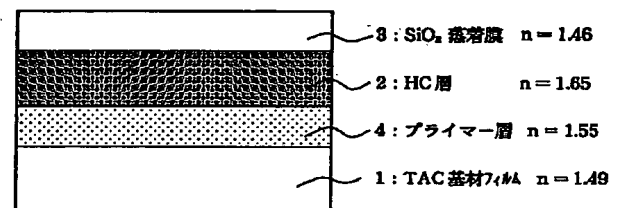
【図 2】



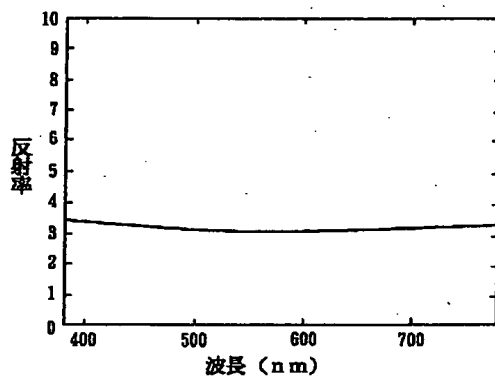
【図 3】



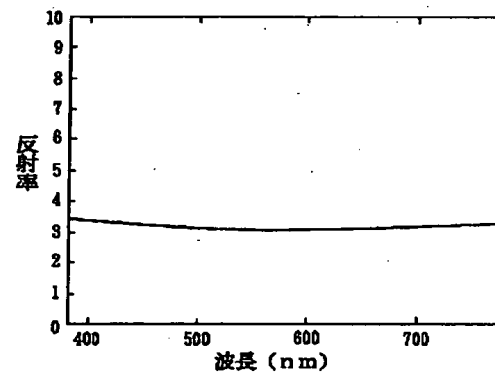
【図 4】



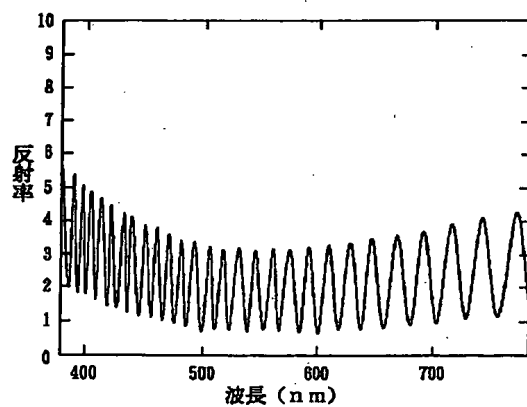
【図 5】



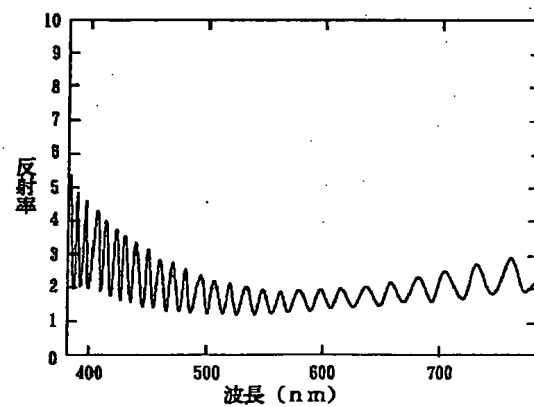
【図 6】



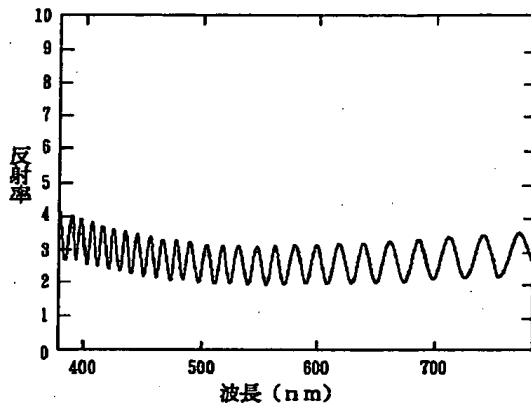
【図 9】



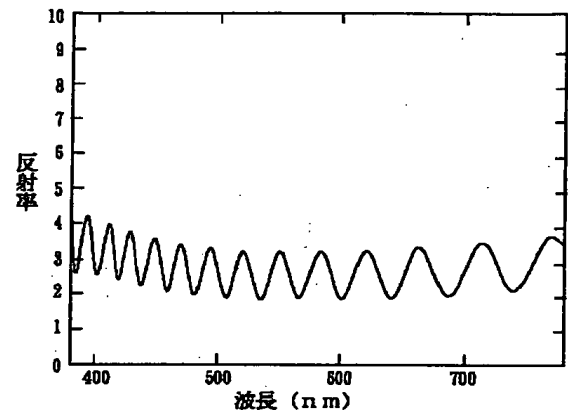
【図 10】



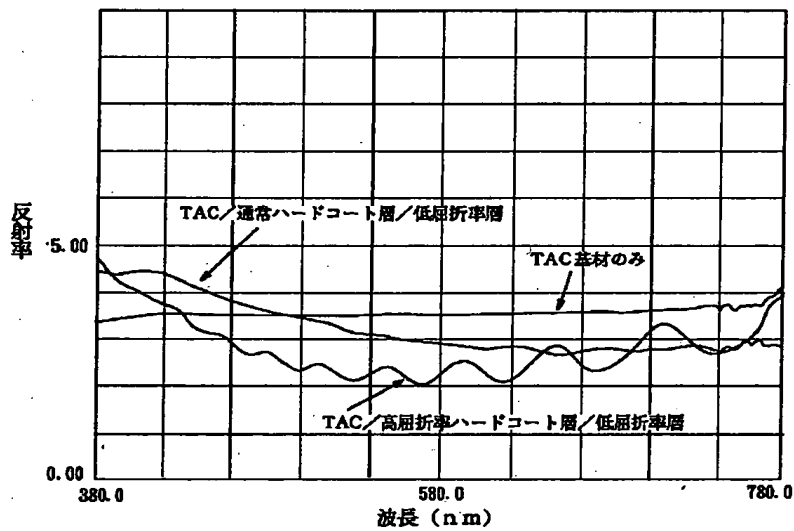
【図7】



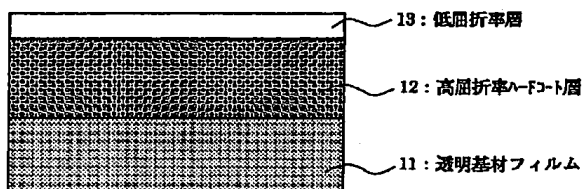
【図8】



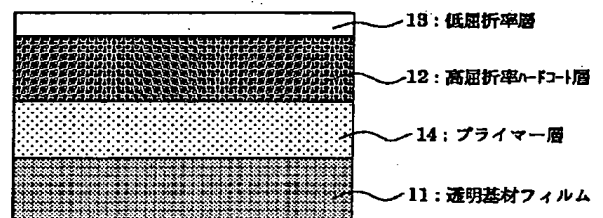
【図11】



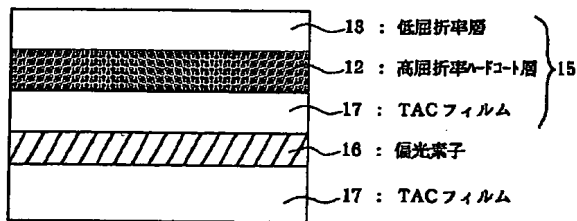
【図12】



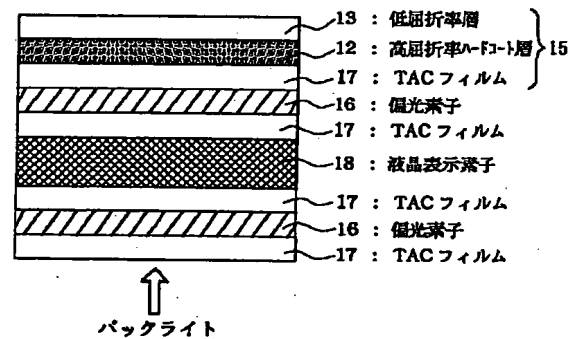
【図13】



【図14】



【図15】



## フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 裕子  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 太田 友里恵  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 片桐 博臣  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 土屋 充  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 岡 素裕  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内